

Oksidacija mravlje kiseline na platinskim katalizatorima na ugljeničnom nosaču sa preferencijalno orijentisanim ravnima

MILA N. KRSTAJIĆ, Univerzitet u Beogradu,

IHTM, Centar za elektrohemiju, Beograd

SANJA I. STEVANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu

IHTM, Centar za elektrohemiju, Beograd

JELENA R. ROGAN, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

SNEŽANA LJ. GOJKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

VLADISLAVA M. JOVANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

IHTM, Centar za elektrohemiju, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 66.097.3:546.92

Platinski nano-katalizatori na ugljeničnom nosaču Vulcan XC-72R sintetizovani su mikroemulzionom metodom, sa različitim sadržajem HCl u vodenoj fazi mikroemulzije. Kao surfaktant korišćen je polietilenglikol-dodeciletar (BRIJ30), čija je uloga da, zajedno sa HCl, utiče na strukturu površine platine. Katalizatori, koji su pripremljeni sa 0, 15, 25 i 35 % HCl u vodenoj fazi, okarakterisani su elektrohemijski u 0,5 M H₂SO₄, cikličnom voltametrijom i oksidacijom CO. Aktivnost i stabilnost sva četiri katalizatora ispitana je za oksidaciju mravlje kiseline. Udeo platine u prahu pripremljenih katalizatora određen je termogravimetrijskom analizom. Katalizatori su pokazali različito ponašanje u vodoničnoj oblasti osnovnih voltamograma, kao i različitu aktivnost i stabilnost za oksidaciju mravlje kiseline.

Ključne reči: nanočestice, platina, oksidacija mravlje kiseline, mikroemulzije

1. UVOD

Nanočestice platine dispergovane na ugljeničnom nosaču poznate su kao dobar katalizator za gorivne spregove, zahvaljujući svojoj elektrokatalitičkoj aktivnosti, velikoj specifičnoj površini, i dobroj korozionoju stabilnosti [1]. Katalitičku aktivnost platine moguće je povećati njenim legiranjem sa drugim plemenitim metalima [2], zamenom ugljeničnog nosača interaktivnim metal-oksidnim nosačem [3], ali i sintetizovanjem čestica određenog oblika [4]. Kako elektrohemijske karakteristike nanočestica zavise od površinske strukture, veličine, geometrije i sastava, formiranjem čestica određenog oblika postiže se preferencijalna orijentacija ravni za reakciju od interesa. Mravlja kiselina

spada u male organske molekule koji se mogu koristiti kao gorivo u gorivnim spregovima, gde podleže reakciji oksidacije na anodnom katalizatoru. Kontrolu oblika katalizatora pogodnih za reakciju oksidacije mravlje kiseline moguće je postići mikroemulzionom metodom sinteze sa dodatkom HCl u vodenoj fazi [5]. Cilj rada bio je da se oksidacija mravlje kiseline kao strukturno zavisna reakcija, ispita na katalizatorima sa različitim površinskom strukturom.

2. EKSPERIMENTALNI POSTUPAK

2.1. Sinteza

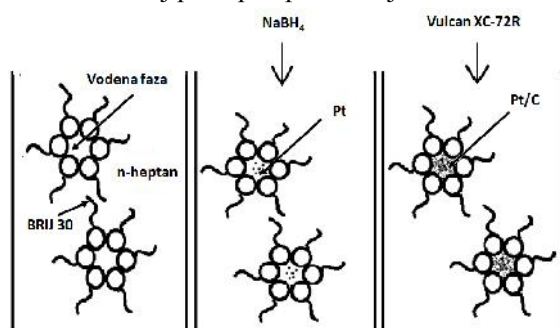
Za sintezu četiri Pt katalizatora na ugljeničnom nosaču Vulcan XC-72R korišćena je mikroemulzionna metoda sa različitim sadržajem HCl u vodenoj fazi [6]. Ukratko, formira se mikroemulzija čiju vodenu fazu čini 0,1 M H₂PtCl₆ u 0, 15, 25 ili 35 % HCl (vodeni rastvor), a kao kontinualna, uljana, faza korišćen je n-heptan, dok granicu faza miclele predstavlja površinski aktivna supstanca (surfaktant), polietilenglikol-dodeciletar (BRIJ30). Veličina miclele određena je molskim

Adresa autora: Mila Krstajić, Univerzitet u Beogradu, IHTM, Centar za elektrohemiju, Beograd, Karadjieva 4

Rad primljen: 10.02.2015.

Rad prihvaćen: 03.03.2015.

odnosom vode i surfaktanta, ω_0 , koji iznosi 3.8. Redukciono sredstvo, NaBH_4 , dodato je u rastvor u velikom višku. Nakon odigravanja reakcije redukcije H_2PtCl_6 do platine, u rastvor je dodat i ugljenični nosač Vulcan XC-72R, i rastvor je mešan na magnetnoj mešalici nekoliko sati. Ovaj postupak prikazan je na slici 1.



Slika 1 - Shema postupka sinteze platinskih katalizatora mikroemulzionom metodom.

Na kraju sinteze dodat je aceton radi razdvajanja faza, a dobijeni talog je ispiran ultra čistom vodom (Millipore, $18\text{M}\Omega\text{ cm}$) i sušen u struji azota, radi uklanjanja korišćenog surfaktanta. Nominalni udeo platine u prahu katalizatora je 20 %. U daljem tekstu, sintetizovani katalizatori će, na osnovu udela HCl u vodenoj fazi, biti označeni kao u tabeli 1.

Tabela 1. Oznake katalizatora prema sastavu vodene faze u sintezi

Koncentracija HCl u vodenoj fazi, %	0	15	25	35
Katalizator	A	B	C	D

2.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) izvedena je u atmosferi vazduha, pri protoku $100\text{ cm}^3/\text{min}$, u opsegu temperature od 30 do 800 C , na SDT Q600 TG/DSC instrumentu (TA instruments). Uzorci, mase manje od 10 mg, zagrevani su brzinom od $20\text{ C}/\text{min}$.

2.3. Elektrohemijaska merenja

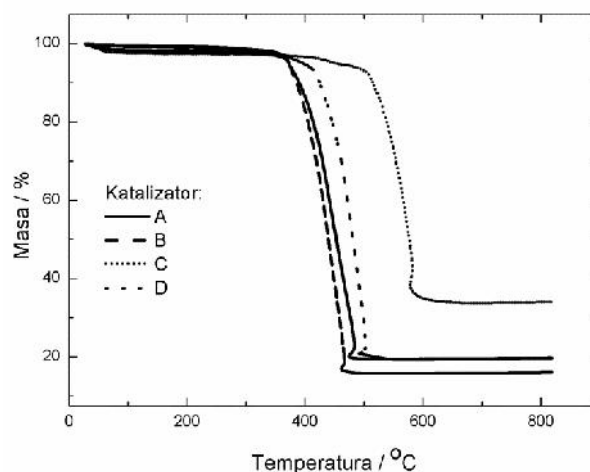
Elektrohemijaska karakterizacija izvedena je metodom ciklične voltametrije, na AUTOLAB potenciostatu, u troelektrodnoj elektrohemijaskoj ćeliji. Kao radna elektroda korišćena je elektroda od staklastog ugljenika prečnika 5 mm, na koju je nanošeno $10\text{ }\mu\text{l}$ pripremljene vodene suspenzije katalizatora koncentracije $2\text{ mg}/\text{ml}$. Platinska žica je korišćena kao pomoćna elektroda, a referentna elektroda je bila zasićena kalomelska elektroda (ZKE). Svi potencijali u radu su izraženi u odnosu na ZKE. U svim slučajevima merenja su vršena na katalizatorima koji nisu prethodno elektrohemijski tretirani. Kao osnovni elektrolit korišćena je $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$, a svi voltamogrami snimani su brzinom promene potencijala od $50\text{ mV}/\text{s}$. Osnovni voltamogrami snimani su u oblasti potencijala od $-0,2$ do $0,55$

V, kako ne bi došlo do izmene površine katalizatora ulaskom u oblast oksida, dok je oksidacija prethodno adsorbovanog CO snimana u oblasti potencijala od $-0,2$ do $0,9\text{ V}$. Za oksidaciju mravlje kiseline kao elektrolit korišćena je $0,5\text{ M HCOOH}$ u $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$, a promena potencijala vršena je u intervalu od $-0,2$ do $0,8\text{ V}$, tokom 100 ciklusa. Površina čestica Pt koja je aktivna za elektrohemijske reakcije je određivana na osnovu količine naelektrisanja utrošenog za oksidaciju adsorbovanog CO. Na osnovu ovih podataka sve merene vrednosti struja su izražene po elektrohemijaski aktivnoj površini Pt.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza prahova katalizatora pokazala je da udeo platine u katalizatorima A i D odgovara nominalnom udelu. Kod katalizatora B prisutan je manji gubitak platine, dok je kod katalizatora C došlo do gubitka manje količine uglja tokom sinteze, pa je udeo Pt veći od nominalnog. Ove vrednosti korišćene su pri izračunavanju veličine zrna katalizatora. TG rezultati prikazani su na slici 2. i dati u tabeli 2.



Slika 2 - TG krive katalizatora A, B, C i D

Tabela 2. Udeo platine u prahu katalizatora dobijen TG analizom

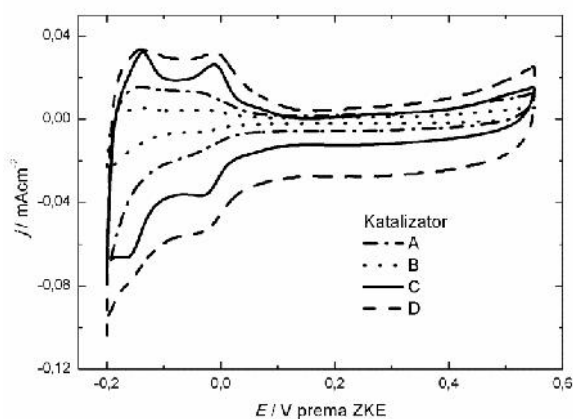
Katalizator	A	B	C	D
Udeo Pt, %	19,69	16,06	33,94	19,67

3.2. Elektrohemijaska merenja

3.2.1. Karakterizacija

Na slici 3. dati su ciklični voltamogrami za sva četiri sintetizovana katalizatora, snimljeni u osnovnom elektrolitu. Na voltamogramima se uočava prisustvo dve karakteristične oblasti: vodonična oblast, u intervalu potencijala od $-0,2$ do $0,06\text{ V}$ i oblast dvojnog sloja na pozitivnijim vrednostima potencijala.

Na istoj slici se može primetiti da katalizatori C i D, sa većim udelom HCl, imaju bolje razvijenu vodoničnu oblast koju karakterišu strujni vrhovi koji odgovaraju desorpciji vodonika [7, 8], na vrednostima potencijala -0,14 i -0,02 V. Više vrednosti gustine struje u ovoj oblasti za katalizatore C i D ukazuju na čistiju površinu katalizatora, koja nije prethodno elektrohemijski tretirana. Zahvaljujući dobro definisanim voltamogramima katalizatora sa većom koncentracijom HCl u sintezi, može se zaključiti da dodatak HCl doprinosi efikasnijem uklanjanju ostataka organskih supstanci iz katalizatora.



Slika 3 - Osnovni voltamogrami platinskih katalizatora A, B, C i D u 0,5 M H₂SO₄ snimljeni brzinom promene potencijala 50 mV/s.

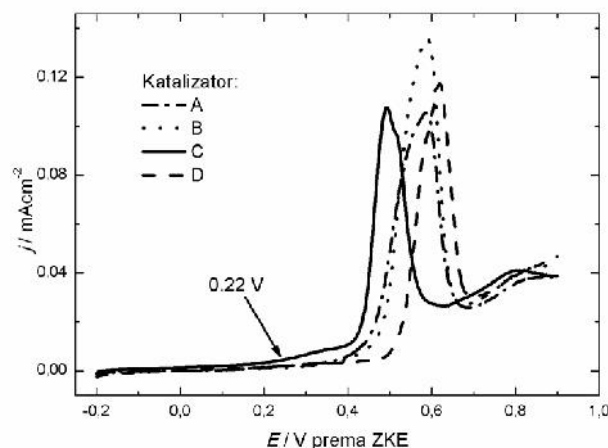
Na slici 3. uočavaju se i razlike u širini dvoslojne oblasti voltamograma: katalizatori A i B imaju vidno užu dvoslojnu oblast u poređenju sa katalizatorom C, a posebno katalizatorom D čija je dvoslojna oblast najšira. Širina dvoslojne oblasti povezana je sa veličinom i stepenom dispergovanosti Pt čestica na nosaču. Katalizator D je, dakle, najlošije dispergovan, dok su katalizatori sa manjim udelom HCl bolje dispergovani na nosaču.

Daljom analizom voltamograma i poređenjem strujnih vrhova u vodoničnoj oblasti sa voltamogramima Pt monokristala, može se zaključiti da prvi strujni vrh koji se uočava na potencijalu od -0,15 V odgovara ravnima orijentacije (110), dok drugi strujni vrh, na potencijalu od 0,0 V odgovara (100) stepenicama [6, 7, 8]. Sa slike je jasno da katalizatori C i D imaju izraženiji drugi strujni vrh vodonične oblasti u odnosu na katalizatore A i B, pa se očekuje i da imaju veći udeo (100) stepenica.

Ukoliko se detaljnije razmotri voltamogram katalizatora C, na njemu se može uočiti "rame" na kraju vodonične oblasti, pri vrednostima potencijala između 0,0 i 0,1 V. To se može pripisati (100) širokim domenima, što upućuje na kubni oblik nanočestica platine [6].

3.2.2. Oksidacija ugljen - monoksida

Nakon snimanja osnovnih voltamograma urađena je hemisorpcija CO na katalizatorima, tokom 5 min, na konstantnom potencijalu od -0,2 V. Zatim je CO uklonjen sa površine Pt oksidacijom, a anodni pravac voltamograma tokom koga se odvija ova reakcija prikazan je na slici 4. za svaki od katalizatora. Matematičkom analizom strujnih vrhova oksidacije CO, dobijene su vrednosti elektrohemijski aktivne površine katalizatora, kao i veličine čestica, prikazane u tabeli 3.



Slika 4 - Oksidacija CO na katalizatorima A, B, C i D, anodni smer voltamograma snimljen brzinom 50 mV/s u 0,5 M H₂SO₄.

Tabela 3. Vrednosti površina i prečnika čestica dobijene na osnovu površine strujnih vrhova oksidacije CO i uдела Pt u katalizatoru dobijenih TG analizom

Katalizator	A	B	C	D
Elektrohemijski aktivna površina, cm ²	1,70	1,30	1,17	0,65
Specifična površina, m ² /g	42,5	40,6	17,2	16,2
Prečnik Pt čestice, nm	6,6	6,9	16,3	17,2

Na slici 4. Može se uočiti da oksidacija CO najpre počinje na katalizatoru C, odnosno na najnižoj vrednosti potencijala od oko 0,22 V, i to zahvaljujući malom prevoju koji prethodi samom strujnom vrhu. Na katalizatorima A i B oksidacija CO počinje na približno jednakom potencijalu od oko 0,35 V, dok na katalizatoru D reakcija počinje na pozitivnijem potencijalu od 0,44 V.

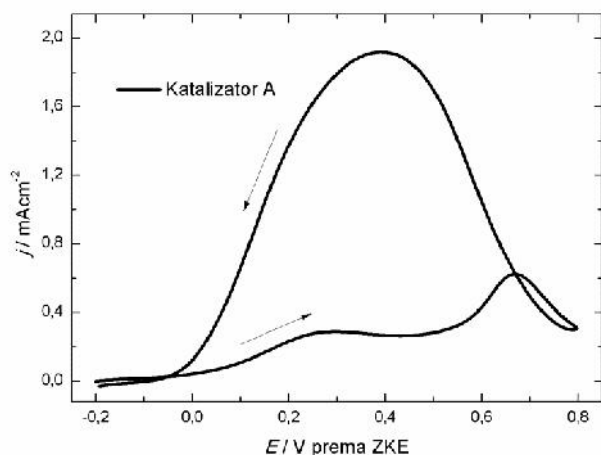
Integracijom voltametrijskih krivih za oksidaciju CO, pretpostavljajući da 420 μC/cm² odgovara monosloju adsorbovanog CO, dobijene su vrednosti za količinu naelektrisanja, iz kojih su daljim izračunavanjem dobijene odgovarajuće elektrohemijski aktivne površine katalizatora, njihove specifične površine, kao i veličina čestica platine (tabela 3.) [9, 10, 11]. Vredno-

sti ovih karakterističnih veličina ukazuju na to da katalizatori sa manjim udelom HCl (A,B) imaju veću elektrohemijaski aktivnu površinu i sitnije čestice od katalizatora sa većim udelom HCl (C,D).

3.2.3. Oksidacija mravlje kiseline

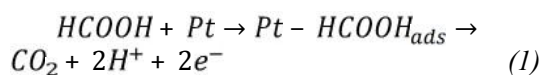
Oksidacija mravlje kiseline jedna je od najznačajnijih anodnih reakcija u niskotemperaturnim gorivnim spregovima, pa je zbog toga i ispitivana na sintetizovanim Pt katalizatorima [12]. Na osnovu cikličnih voltamograma snimljenih u rastvoru 0,5 M H₂SO₄ koji je sadržao 0,5 M HCOOH razmatrane su aktivnost i stabilnost ovih katalizatora za datu reakciju.

Na slici 5. dat je voltamogram oksidacije mravlje kiseline na katalizatoru A, dok voltamogrami ostalih katalizatora slede sličan oblik. Posmatrajući reakciju u anodnom pravcu, može se zaključiti na osnovu oblika krive, da ona sledi paralelni mehanizam direktnog i indirektnog puta oksidacije mravlje kiseline do CO₂ [13].

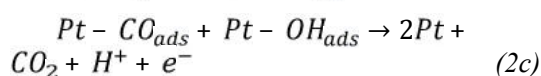
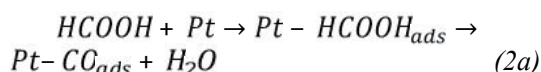


Slika 5 - Ciklični voltamogram oksidacije mravlje kiseline na katalizatoru A snimljen brzinom promene potencijala 50 mV/s u rastvoru 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M HCOOH

U direktnom putu, datom reakcijom (1), dolazi do dehidrogenacije HCOOH:



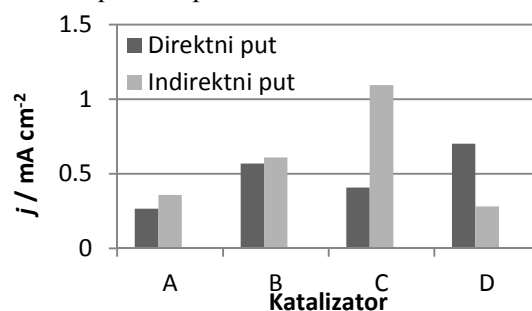
dok se u indirektnom putu, datom reakcijama (2a-c), stvara intermedijar CO, koji se mora ukloniti sa površine da bi se nastavila reakcija [13].



Za CO je poznato da "truje" platinski katalizator, odnosno da se čvrsto adsorbuje na površinu platine,

onemogućavajući dalji tok reakcije usled smanjenja broja aktivnih mesta na površini katalizatora. Na voltamogramu snimljenom u anodnom smeru uočava se najpre porast gustine struje koji odgovara direktnom putu oksidacije HCOOH. Istovremeno, adsorbovani CO se nakuplja u indirektnom putu, i blokira površinu katalizatora, pri čemu gustina struje oksidacije ulazi u plato (pri potencijalu od oko 0,28 V). Formiranje OH_{ads} vrsta (reakcija 2b) na višim potencijalima omogućava uklanjanje CO_{ads} (reakcija 2c), pri čemu struja oksidacije ponovo raste sve dok ne dostigne potencijal pri kome nastaje oksid platine, što se manifestuje strujnim vrhom na oko 0,65 V.

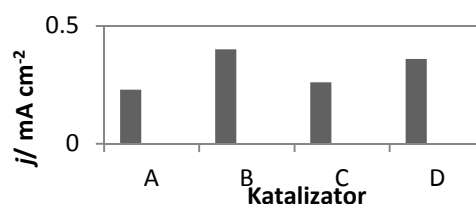
Poredeći vrednosti gustine struje prvog i drugog strujnog vrha, odnosno onog koji odgovara direktnom sa onim koji odgovara indirektnom reakcionom putu mehanizma, moguće je zaključiti koliko je zastupljen koji reakcioni put u mehanizmu reakcije. Ovi podaci uzeti su sa voltamograma oksidacije mravlje kiseline za svaki katalizator, i na osnovu njih je konstruisan dijagram na dat Slici 6, koji ilustruje zastupljenost oba reakcionog puta u ispitivanom mehanizmu.



Slika 6 - Ilustracija odnosa direktnog i indirektnog puta u reakcionom mehanizmu oksidacije mravlje kiseline za svaki od katalizatora

Sa slike 6. vidi se da je jedino u slučaju katalizatora D zastupljeniji direktni put, dok kod preostala tri katalizatora preovladava, u manjoj ili većoj meri, indirektni put tokom kog dolazi do formiranja intermedijara CO.

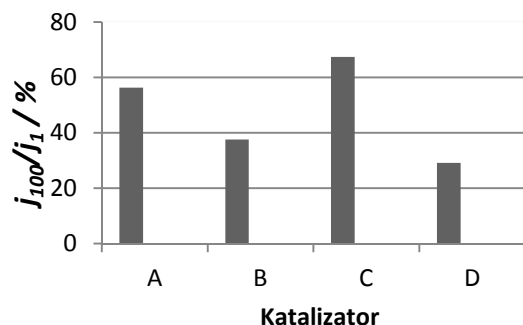
Trovanje površine katalizatora ugljen-monoksidom utiče na stabilnost elektrode. Stabilnost je ispitana snimanjem 100 ciklusa na svakom od katalizatora. Uzimanjem vrednosti gustine struje na 0,2 V, u prvom ciklusu, upoređene su početne aktivnosti katalizatora. Ove vrednosti su ilustrovane dijagramom datim na slici 7.



Slika 7 - Ilustracija inicijalnih aktivnosti katalizatora A, B, C i D za oksidaciju mravlje kiseline

Slika 7. ukazuje na to da najveću početnu aktivnost imaju katalizatori B i D.

Stabilnost elektroda određena je poređenjem aktivnosti (vrednosti gustine struje na 0,2 V) u prvom i stotom ciklusu. Na slici 8. dat je odnos aktivnosti u stotom i prvom ciklusu, prikazan u procentima. Sa slike je jasno da, iako katalizatori B i D imaju veću početnu aktivnost, oni imaju i manju stabilnost od katalizatora C, pri čemu se katalizator C izdvaja kao najstabilniji.



Slika 8 - Ilustracija stabilnosti katalizatora A, B, C i D za oksidaciju mravlje kiseline, računata nakon sto ciklusa

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu izloženih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Mikroemulziona metoda kojom su sintetisani katalizatori pokazala se kao pogodna metoda za sintezu Pt čestica na ugljeničnom nosaču, sa preferencijalno orijentisanim ravnima
- TG analizom pokazano je da su čestice platine uspešno nanete na ugljenični nosač, pri čemu je sastav katalizatora blizak nominalnom, osim u slučajevima manjih gubitaka tokom ispiranja
- Voltamogrami snimljeni u osnovnom elektrolitu na elektrodama koje nisu prethodno elektrohemijski tretirane pokazuju prilično čistu površinu Pt katalizatora
- Katalizator C na osnovnom voltamogramu pokazuje najveći doprinos ravni orijentacije (100) u poređenju sa prostala tri katalizatora
- Oksidacijom adsorbovanog CO pokazano je da veličina čestica raste sa porastom udela HCl u vodenoj fazi tokom sinteze, kao i da je prisutna aglomeracija čestica. Takođe, elektrohemijski aktivna površina opada sa povećanjem udela HCl
- Oksidacija CO najranije počinje na katalizatoru C, što se može objasniti najvećim udelom ravni orijentacije (100) koja je najaktivnija za ovu reakciju
- Oksidacija mravlje kiseline na sva četiri katalizatora sledi paralelni mehanizam, pri čemu kod katalizatora A, B i C preovladava indirektni, dok

kod katalizatora D preovladava direktni reakcioni put

- Najveću aktivnost u prvom ciklusu ima katalizator D, dok je najstabilniji katalizator C, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim za oksidaciju CO, uzimajući u obzir da je katalizator C najaktivniji za ovu reakciju

Dakle, može se zaključiti da je katalizator C najpogodniji za dalja istraživanja, zahvaljujući optimalnim karakteristikama (stabilnosti u reakciji oksidacije mravlje kiseline, aktivnosti za oksidaciju CO, i prisustva (100) orijentisanih ravni koje upućuje na kubni oblik čestica platine).

NAPOMENA

Rad saopšten na Konferenciji 13th Young Researchers Conference Materials Science and Engineering, Belgrade, December 10-12, 2014.

LITERATURA

- [1] J. D. Lović, A. V. Tripković, S. Lj. Gojković, K. Dj. Popović, D. V. Tripković, P. Olszewski, A. Kowal, J. Electroanal. Chem. 2, 294-302, 2005.
- [2] N. V. Long, Y. Yang, C. M. Thi, N. V. Minh, Y. Cao, M. Nogami, Nano Energy 2, 636-676, 2013.
- [3] M. N. Krstajić, M. D. Obradović, B. M. Babić, V. R. Radmilović, U. Č. Lačnjevac, N. V. Krstajić, S. Lj. Gojković, J. Serb. Chem. Soc. 78, 1703-1716, 2013.
- [4] Z. Peng, H. Yang, Nano Today 4, 143-164, 2009
- [5] J. Solla-Gullon, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, J. Electroanal. Chem. 491, 69-77, 2000.
- [6] R. A. Martinez-Rodriguez, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, C. R. Cabrera, J. M. Feliu, J. American Chem. Soc. 136, 1280-1283, 2014.
- [7] K. Kinoshita, J. T. Lundquist, P. Stonehart, J. Electroanal. Chem. 48, 157, 1973.
- [8] J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 1359, 2008.
- [9] Q. Wang, G. Q. Sun, L. H. Jiang, Q. Xin, S. G. Sun, Y. X. Jiang, S. P. Chen, Z. Jusus, R. J. Behm, Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 2686, 2007.
- [10] F. H. B. Lima, D. Profeti, W. H. Lizcano-Valbuena, E. A. Ticianeli, E. R. Gonzalez, J. Electroanal. Chem. 617, 121, 2008.
- [11] G. Garcia, J. A. Silva-Chong, O. Guillen-Villafuerte, J. L. Rodriguez, E. R. Gonzalez, E. Pastor, Catal. Today 116, 415, 2006
- [12] J. Jiang, A. Kucernak, J. Electroanal. Chem. 520 64-70, 2002
- [13] J. Willsau, J. Heitbaum, J. Electroanal. Chem. 194, 27, 1985.

SUMMARY

FORMIC ACID ELECTROOXIDATION ON CARBON SUPPORTED PLATINUM CATALYST WITH PREFERENTIAL PLANE ORIENTATION

Pt-based nanocatalysts supported on Vulcan XC-72R carbon, were prepared by water-in-oil microemulsion method, with addition of various amounts of HCl in the water phase. Polyethyleneglycol-dodecylether (BRIJ 30) was used as a surfactant, which influenced the Pt surface structure, along with HCl. Catalysts prepared with addition of 0, 15, 25 and 35 % of HCl during the synthesis, were electrochemically characterised in 0,5 M H₂SO₄ using cyclic voltammetry and CO oxidation. Formic acid electrooxidation was examined on all investigated catalysts, in terms of their electrocatalytic activity and stability. Platinum loading on carbon support was examined by Thermogravimetric analysis. Catalysts showed different features in hydrogen region, and slight differences in formic acid oxidation mechanisms.

Key words: nanoparticles, platinum, formic acid electrooxidation, microemulsion method